

Vật lý thống kê

PGS. Nguyễn Nhật Khanh

Ngày 6 tháng 7 năm 2020

Mục lục

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Những nguyên lý cơ bản của vật lý thống kê | 2 |
| 1.1 | phân bố vi chính tắc | 2 |
| 2 | Các điều kiện cân bằng | 3 |
| 2.1 | Cân bằng nhiệt | 3 |
| 2.2 | Cân bằng cơ | 4 |
| 3 | Các hàm nhiệt động | 6 |
| 3.1 | Enthalpy W | 6 |
| 3.2 | Năng lượng tự do Helmholtz F | 6 |

Chương 1

Những nguyên lý cơ bản của vật lý thống kê

1.1 phân bố vi chính tắc

Nhiệm vụ trung tâm của vật lý thống kê là thiết lập hàm phân bố thống kê cho các hệ vĩ mô. Thường người ta xét hai loại hệ

1. Hệ đoạn nhiệt: tức là hệ cô lập với năng lượng cho trước hoàn toàn xác định.
2. Hệ đẳng nhiệt: tức là hệ tiếp xúc với bình nhiệt (là môi trường có nhiệt dung rất lớn khi nhận nhiệt hoặc mất nhiệt, nhiệt độ hầu như không thay đổi) với nhiệt độ cho trước hoàn toàn xác định.

Hàm phân bố cho hệ cô lập được tiên đề hóa, hàm phân bố cho các hệ đẳng nhiệt được suy diễn từ phân bố cho một hệ cô lập mà hệ đẳng nhiệt đang xét là phần nhỏ (hệ con) của nó, phần còn lại là bình nhiệt.

Bây giờ ta xét một hệ cô lập. Do không trao đổi năng lượng với bên ngoài nên năng lượng của hệ cô lập là cố định. Nói năng lượng là cố định chỉ có nghĩa tương đối, không nhất thiết năng lượng triệt để bằng một hằng số (vì không thể có một hệ cô lập tuyệt đối). Ta sẽ coi rằng hệ cô lập là hệ có năng lượng nằm trong khoảng $[E_0, E_0 + \delta E]$, trong đó $E_0 = \text{const}$ còn δE là độ bất định (rất nhỏ) nào đó. Các giá trị năng lượng khả dĩ của hệ cô lập phải thỏa mãn điều kiện

$$E \in [E_0, E_0 + \delta E] \quad (1.1)$$

Hàm phân bố $\rho(q, p)$ cho hệ cô lập được giả thiết như sau, ρ bằng hằng số (ký hiệu là C) đối với tất cả những điểm trong không gian pha tương ứng với giá trị năng lượng E nằm trong khoảng $[E_0, E_0 + \delta E]$ và bằng 0 đối với những điểm khác. Có thể viết như sau

$$\rho(q, p) = \begin{cases} C & \text{nếu } E(q, p) \in [E_0, E_0 + \delta E] \\ 0 & \text{nếu } E(q, p) \notin [E_0, E_0 + \delta E] \end{cases} \quad (1.2)$$

Phân bố (1.2) gọi là phân bố vi chính tắc. Tất nhiên ta đã giả định rằng toàn bộ hệ kín nằm trong cân bằng nhiệt động.

Chương 2

Các điều kiện cân bằng

Ta đã thấy trạng thái cân bằng thống kê của một hệ kín là trạng thái có xác suất lớn nhất ứng với cực đại của entropi σ .

$$\sigma = \sigma(U, x, N) \quad (2.1)$$

2.1 Cân bằng nhiệt

Ta tưởng tượng là vách ngăn cho nhiệt truyền qua, không dịch chuyển và không thấm (tức không cho các hạt qua lại). Biến số duy nhất của entropy chỉ là nội năng.

Từ tính cộng được của entropy ta có

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

Giả thiết rằng hệ con 1 và hệ con 2 nằm cân bằng với nhau, tức hệ kín ở cân bằng. Khi đó σ đạt cực đại. Điều kiện để σ đạt cực đại là $d\sigma = 0$.

$$\begin{aligned} d\sigma &= d\sigma_1 + d\sigma_2 = 0 \\ d\sigma &= \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right) dU_1 + \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right) dU_2 = 0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Vì nội năng của hệ kín là hằng số, nên

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0$$

Do đó

$$d\sigma = \left[\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right) - \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right) \right] dU_1 = 0$$

Vì biến thiên dU_1 có thể tùy ý, nên

$$\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} = \frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \quad (2.3)$$

Ta dẫn ra đại lượng θ theo định nghĩa

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{V, N} \quad (2.4)$$

Điều kiện (2.3) trở thành

$$\theta_1 = \theta_2 \quad (2.5)$$

Kết quả này có thể dễ dàng mở rộng cho hệ kín gồm số bất kỳ các hệ con nằm cân bằng với nhau.

Đại lượng θ được gọi là nhiệt độ thống kê của hệ. Như vậy, nếu hệ ở trạng thái cân bằng thì nhiệt độ thống kê của tất cả các phần của nó là như nhau, nghĩa là không đổi trên toàn hệ. Cũng như entropy, nhiệt độ là một đại lượng có tính chất thống kê thuần túy và chỉ có ý nghĩa đối với các vật vĩ mô. Đại lượng T liên hệ với θ bởi hệ thức

$$\theta = k_B \cdot T \quad (2.6)$$

Với k_B là hằng số Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-16}$) gọi là nhiệt độ tuyệt đối. Trong hệ đơn vị CGS, đơn vị của θ là erg, đơn vị của T là K.

Tiếp theo ta giả sử hai hệ con không cân bằng với nhau, nghĩa là hệ kín không nằm trong trạng thái cân bằng. Các nhiệt độ θ_1 và θ_2 khác nhau. Giả sử $\theta_2 > \theta_1$. Theo thời gian giữa hai hệ con sẽ thiết lập sự cân bằng khi mà các nhiệt độ sẽ trở nên bằng nhau. Entropy σ của hệ kín sẽ tăng, nghĩa là $d\sigma > 0$, hay

$$\left[\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right) - \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right) \right] dU_1 > 0$$

$$\left[\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} \right] dU_1 > 0$$

Vì $\theta_2 > \theta_1$ nên $\left[\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} \right] > 0$. Vì vậy $dU_1 > 0$ và do đó $dU_2 = -dU_1 < 0$. Năng lượng của hệ con 1 tăng còn năng lượng hệ con 2 giảm. Năng lượng chuyển từ vật có nhiệt độ cao hơn sang vật có nhiệt độ thấp hơn.

2.2 Cân bằng cơ

Giả sử bây giờ vách ngăn vừa có thể truyền được nhiệt vừa dời chuyển được nhưng không thấm. Điều kiện của trạng thái cân bằng (σ cực đại) sẽ là

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right) dU_1 + \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right) dU_2 + \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial V_1} \right) dV_1 + \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial V_2} \right) dV_2 = 0$$

Do cân bằng nhiệt nên hai số hạng đầu bằng không. Vì vậy

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial V_1} \right) dV_1 + \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial V_2} \right) dV_2 = 0$$

V_1 và V_2 là thể tích của hệ con 1 và 2. Vì thể tích của hệ kín không đổi nên

$$dV = dV_1 + dV_2 = 0 \text{ hay } dV_2 = -dV_1$$

Do đó

$$\left[\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial V_1} \right) - \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial V_2} \right) \right] dV_1 = 0$$

Vì biến thiên dV_1 có thể tùy ý, nên ta được

$$\frac{\partial \sigma_1}{\partial V_1} = \frac{\partial \sigma_2}{\partial V_2} \quad (2.7)$$

Dẫn ra đại lượng Π theo định nghĩa

$$\frac{\Pi}{\theta} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{U, N} \quad (2.8)$$

Hệ thức (2.7) chuyển thành

$$\frac{\Pi_1}{\theta_1} = \frac{\Pi_2}{\theta_2}$$

Do $\theta_1 = \theta_2$, ta có

$$\Pi_1 = \Pi_2 \quad (2.9)$$

Đại lượng Π được gọi là áp suất thống kê. Vậy, áp suất của những vật nằm cân bằng với nhau thì bằng nhau (cân bằng cơ). Để thấy rõ Π có ý nghĩa áp suất ta hãy xét chất khí lý tưởng. Sau này ta sẽ thấy, entropy của một khối khí lý tưởng gồm N hạt chứa trong thể tích V , khối lượng mỗi hạt là m , bằng

$$\sigma = N \cdot \frac{3}{2} + \ln \left[(2\pi m \theta)^{\frac{3}{2}} V \right] - \ln (h^{3N} N!)$$

Nếu tách phần chứa thể tích V ra, ta có:

$$\begin{aligned} \sigma &= N \ln V + \dots + \dots \\ \frac{\partial \sigma}{\partial V} &= \frac{N}{V} = \frac{\Pi}{\theta} \\ \Pi V &= N \theta \\ \Pi V &= N k_B T \end{aligned} \quad (2.10)$$

Phương trình trạng thái khí lý tưởng có dạng

$$PV = N k_B T \quad (2.11)$$

So sánh (2.10) với (2.11) ta thấy, Π không khác gì hơn là áp suất P dùng trong nhiệt động học

$$\Pi = P \quad (2.12)$$

Chương 3

Các hàm nhiệt động

3.1 Enthalpy W

W được định nghĩa theo hệ thức

$$W \equiv U + PV \quad (3.1)$$

Vi phân toàn phần của W

$$\begin{aligned} dW &= dU + PdV + VdP = TdS + VdP \\ &= \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right) PdS + \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right) SdP \end{aligned} \quad (3.2)$$

Từ đây suy ra

$$W = W(S, P) \quad (3.3)$$

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right) P \quad (3.4)$$

$$V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right) S \quad (3.5)$$

Nhiệt dung đẳng áp

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P \quad (3.6)$$

3.2 Năng lượng tự do Helmholtz F

Theo định nghĩa hàm F bằng

$$F \equiv U - TS \quad (3.7)$$

Ta có

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = -SdT - PdV \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \end{aligned} \quad (3.8)$$

Từ (3.8) suy ra

$$F = F(T, V) \quad (3.9)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (3.10)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (3.11)$$

Một khi thể tích V và nhiệt độ T là hai biến số độc lập thì nên xác định hàm F , nhờ nó áp suất P và entropy S tính dễ dàng.